
ÉTUDES

SUR LE

Phenylacénaphtylméthane

EXPOSÉE PAR

ELIGIO DOTTA

d'Airolo (Tessin)

ÉTUDES

SUR LE

Phenylacénaphthylméthane

DISSERTATION INAUGURALE

DE LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE FRIBOURG EN SUISSE

EXPOSÉE PAR

ELIGIO DOTTA

d'Airolo (Tessin)



FRIBOURG

IMPRIMERIE SAINT-PAUL

—
1905

Digitized by the Internet Archive
in 2026

A LA CARA MEMORIA
DE L'AMATO MIO
GENITORE
QUESTO TENUE FRUTTO
DEL MIO LAVORO
AFFETTUOSAMENTE CONSACRO

Le présent travail a été fait dans le Laboratoire N° II de l'Institut de chimie de l'Université de Fribourg en Suisse, dirigé par M. le professeur Dr Maurice de Thierry. Il a été exécuté pendant les années 1903-1904 sur les conseils et avec l'aide de M. le Dr Ch. Dzienwonski, assistant de ce Laboratoire auquel j'adresse ici mes remerciements les plus sincères.

Je remplis un devoir agréable en exprimant à mon très honoré maître M. le professeur Dr de Thierry mon entière et profonde reconnaissance pour la bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner et pour l'appui qu'il a bien voulu me donner pour me permettre de terminer ce travail.

Recherches sur un nouvel hydrocarbure cyclique le « phénylacénaphthylméthane ».

✱ ✱ ✱

CHAPITRE PREMIER

Les synthèses des nouveaux hydrocarbures obtenus par l'action du chlorure de benzyle sur les hydrocarbures cycliques, commencées par Zincke¹ et étudiées, après lui, par plusieurs chimistes, ont permis d'enrichir la chimie des hydrocarbures d'un nouveau groupe de combinaisons. Ce groupe se résume en un type général. $C^6H^5CH^2 \mid \underline{R} \mid$ dans lequel le symbole $\mid R \mid$ doit représenter un noyau aromatique combiné au groupement du benzyle ou du phénylméthane ($C^6H^5CH^2 -$). Le premier représentant de cette classe de composés hydrocarburés ou de carbone et d'hydrogène, est le diphénylméthane $C^6H^5CH^2C^6H^5$ obtenu par Zincke en faisant réagir le chlorure de benzyle sur le benzène en présence de zinc en poudre.

¹ Lieb. Ann. d. Ch., t. 159, p. 374.

La même méthode a été employée depuis, dans le but de combiner les restes de plusieurs homologues du benzène et d'hydrocarbures aromatiques plus compliqués avec le groupement du benzyle. On a observé, en général, que l'action du chlorure de benzyle sur ces hydrocarbures, se manifeste par un dégagement d'acide chlorhydrique formé aux dépens du noyau aromatique de l'hydrocarbure employé, en laissant les groupements latéraux intacts. Dans la suite, on a démontré qu'en employant pour la réaction, au lieu de zinc en poudre, du chlorure d'aluminium ou du chlorure de zinc, les résultats synthétiques étaient souvent beaucoup plus satisfaisants tant au point de vue du rendement que de la valeur des produits et de leur état de pureté.

Parmi les synthèses de ce genre, qui nous intéressent le plus, nous devons mentionner celles des α et β phénylnaphtylméthane étudiées par Frotté¹, Miquel² et Roux³.

Dans le travail, très développé, de ce dernier auteur, on trouve une étude complète de ces hydrocarbures isomères et un résumé des essais sur toutes les méthodes facilitant l'action du chlorure de benzyle sur le naphthalène en présence du chlorure d'aluminium, du chlorure de zinc ou du zinc en poudre. En employant donc le chlorure de zinc ou le chlorure d'aluminium comme réactifs, au lieu du zinc en poudre, on a obtenu un rendement meilleur de α ou

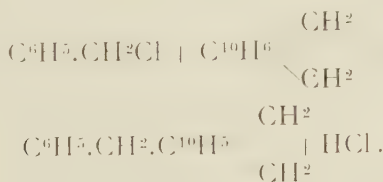
¹ Comptes rendus, 1872, p. 639.

² Bull. Soc. chim. 1876. t. 26, p. 2.

³ Ann. chim. Phys. (6), t. 12, p. 326.

β isomères du phénylnaphtylméthane. En faisant enfin agir le chlorure de benzyle sur les hydrocarbures cycliques plus compliqués, comme le diphenyle, le phénanthrène et le fluorène en présence de poudre de zinc, G. Goldschmidt ¹ a réalisé les synthèses du phényldiphénylméthane, du phénylphénanthrylméthane et du phénylfluorylméthane. N'ayant rencontré jusqu'à présent, dans la littérature chimique, aucune étude relative à l'action du chlorure de benzyle sur l'acénaphène, nous nous sommes proposé de faire ce travail et d'arriver ainsi à un hydrocarbure contenant des groupements de méthène ($-\text{CH}^2$) et pouvant de plus servir à l'étude d'une deshydrogénation analogue à celle de l'acénaphène ².

L'acénaphène soumis à l'action du chlorure de benzyle en présence de zinc en poudre, ou mieux sous l'action du chlorure de zinc donne naissance à un nouvel hydrocarbure selon l'équation.

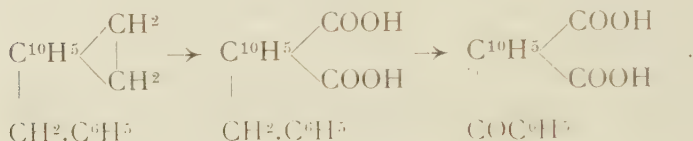


Cet hydrocarbure, comme on peut le voir, contient trois groupements de méthène ($-\text{CH}^2$) ainsi que le démontrent nos recherches ci-dessous mentionnées.

¹ Mon. f. Ch. t. 2. p. 444.

² Ch. Dziewonski, Synthèse d'un nouvel hydrocarbure aromatique, décacyclène et d'un dérivé du thiophène de couleur rouge : dinaphtylène-thiophène. Bull. Soc. chim (3) 1903, t. 29, p. 374.

D'après les résultats des analyses et la détermination de son poids moléculaire, cet hydrocarbure répond à la formule empirique $C^{19}H^{16}$, et peut, sous l'influence du bichromate de sodium, s'oxyder en donnant deux acides bibasiques, qui prouvent la marche graduée de l'oxydation :

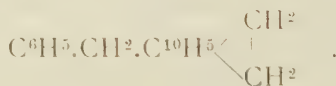


Les résultats de cette oxydation montrent que cet hydrocarbure est un phénylacénaphthylméthane, dont le groupement benzylique ($\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2$) est soudé au noyau du naphthylène.

Nous avons également essayé de deshydrogéner le phénylacénaphthylméthane en vue d'obtenir des produits plus compliqués.

L'action du soufre sur le phénylacénaphthylméthane donne des résultats qui semblent être analogues à ceux que l'on a obtenus en faisant réagir le soufre sur l'acénaphène.

Phénylacénaphthylméthane,



Cet hydrocarbure se forme, en général, dans l'action du chlorure de benzyle sur l'acénaphène en présence de zinc en poudre ou de chlorure de zinc. En chan-

geant, à plusieurs reprises, les proportions quantitatives des corps entrant en réaction et les conditions de la réaction même, nous avons réussi à établir une méthode de préparation très satisfaisante qui permet d'obtenir un très bon rendement et l'hydrocarbure à l'état de pureté. Nous avons employé d'abord le zinc en poudre que l'on a ajouté au mélange légèrement chauffé de chlorure de benzyle et d'acénaphène pour faciliter la réaction. Il se produit, dans ces conditions, une réaction très vive avec un très fort dégagement d'acide chlorhydrique. Quand cette première réaction a cessé, on chauffe encore quelque temps le liquide sirupeux jusqu'à la température de 150°-180°, on l'introduit encore chaud dans une cornue en verre et l'on distille à feu nu. La première fraction qui passe à la température de 260-320° contient principalement de l'acénaphène non attaqué et pouvant servir à de nouveaux essais avec du chlorure de benzyle.

La seconde fraction, distillant à la température de 320-360° sous forme d'un liquide jaune, qui se solidifie tout de suite dans le récipient, contient la plus grande partie de l'hydrocarbure.

Par distillation fractionnée répétée de ce corps, on obtient un produit qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, représente l'hydrocarbure tout à fait pur.

En employant le zinc en poudre pour faciliter la réaction entre le chlorure de benzyle et l'acénaphène, le rendement de l'hydrocarbure n'est pas complètement satisfaisant. On obtient seulement 10-15 parties

du benzylacénaphène sur 100 parties de l'acénaphène employé.

Nous avons obtenu de meilleurs résultats en remplaçant le zinc en poudre par le chlorure de zinc récemment préparé. Cette méthode, qui nous a donné un rendement d'hydrocarbure s'élevant jusqu'à 35-40 parties pour 100 parties d'acénaphène entré en réaction, était appliquée dans les conditions suivantes :

50 grammes d'acénaphène et 30 gr. de chlorure de benzyle mélangé à 30 gr. de chlorure de zinc (fondu et pulvérisé) sont chauffés doucement dans un ballon rond, sur un bain d'huile, à la température de 125°. Il se produit dans ces conditions une réaction très vive avec dégagement d'acide chlorhydrique. Afin d'éviter des pertes en chlorure de benzyle, on chauffe la masse au réfrigérant ascendant en communication avec un récipient contenant de l'eau pour absorber l'acide chlorhydrique. On dose ensuite la quantité d'acide dégagé dans le but de connaître l'intensité de la réaction.

Après la première partie de la réaction, on continue à chauffer la masse pendant 2 heures en élevant la température jusqu'à 160-180°, on décante le liquide encore chaud, on le porte dans une cornue et on le distille en séparant les fractions dans l'ordre déjà mentionné précédemment. Le liquide passant à la température de 320-360° est recueilli et soumis à une nouvelle distillation fractionnée. De cette façon, on obtient un liquide distillant entre 335-350° et représentant le phénylacénaphthylméthane à l'état presque pur. On le fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool

bouillant où il se dépose sous forme d'aiguilles longues, blanches et soyeuses.

Le phénylacénaphtylméthane est très soluble dans l'alcool bouillant, dans l'éther, le benzène, etc.

Il est également soluble à froid dans l'acide sulfurique qu'il colore en jaune. Il fond à la température de 112-113° et bout vers 340-345° à la pression de 708^{mm}. Cet hydrocarbure donne avec l'acide picrique en solution *alcoolique* concentrée une combinaison rougeâtre difficile à purifier, car elle se décompose tout de suite, dès qu'on la lave avec la moindre quantité d'un dissolvant.

L'analyse de l'hydrocarbure nous a donné les résultats suivants :

- I. 0.1004 gr. de substance donnent
0.3441 gr. d'acide carbonique,
0.0602 gr. d'eau.
- II. 0.0956 gr. de substance donnent
0.3280 gr. d'acide carbonique,
0.0546 gr. d'eau.

Trouvé :		Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁶ :
I.	II.	
C. 93.46 %	93.56 %	93.44 %
H. 6.66 %	6.34 %	6.55 %

De ces chiffres résulte donc la formule empirique C¹⁹H¹⁶. Nous avons ensuite déterminé le poids moléculaire de l'hydrocarbure d'après la méthode de l'éle-

vation du point d'ébullition, en employant l'appareil de Bechmann et comme dissolvant le benzène.

Dissolvant en gr.	Substance en gr.	Substance en " „	Elévation du point d'ébullition.	Poids moléculaire.	Calcul théorique.
23.916	0.5010	2.09	0.225	243	
23.916	1.0774	4.50	0.460	255	244
23.916	1.6768	7.01	0.725	252	

Oxydation du phénylacénaphtylméthane.

L'oxydation de l'hydrocarbure nous a donné un mélange de deux acides. Cette oxydation a été faite d'après la méthode suivante :

A une solution de 20 gr. d'hydrocarbure dans 300 cc. d'acide acétique glacial, chauffé à la température de 85°, on ajoute lentement 150 gr. de bichromate de sodium bien pulvérisé; puis, après cette addition de bichromate, on chauffe la solution pendant deux heures au bain-marie et, pendant deux heures encore, au bain de sable, en la faisant bien bouillir. On la laisse refroidir et l'on ajoute un grand excès d'eau; après douze heures environ, on filtre le dépôt jaunâtre et volumineux qui s'est formé.

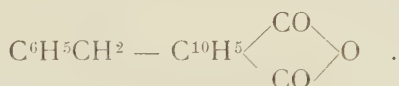
On le dissout à chaud dans une solution de carbonate de sodium (10 %), on le filtre et l'on précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique; il se dépose alors sous forme de flocons blancs jaunâtres.

Ce produit n'est autre chose qu'un mélange de deux corps, qui se distinguent par une solubilité différente dans l'alcool éthylique bouillant dans lequel

l'un de ces corps est assez facilement soluble, l'autre très peu.

En traitant ces corps par l'alcool bouillant l'un entre en solution, tandis que l'autre ne se dissout pas. Le rendement des produits d'oxydation obtenus par la méthode ci-dessus mentionnée s'élève presque à la quantité théorique.

Anhydride de l'acide benzylnaphtalique.



Le corps soluble dans l'alcool bouillant est cristallisé sous forme d'aiguilles blanches, soyeuses, qu'on obtient à l'état pur par une série de cristallisations. Il se dissout facilement dans l'alcool bouillant, dans l'acide acétique, dans le benzène, etc.

Il est soluble à froid dans l'acide sulfurique conc. qu'il colore en jaune. Les solutions diluées sont douées d'une fluorescence faible, bleue.

Il fond à la temp. de 160-163°. Les analyses nous ont démontré que ce corps ainsi obtenu est un mélange d'acide benzylnaphtalique et de son anhydride.

On le transforme complètement en anhydride, si on le chauffe jusqu'à la temp. de 160-165° et qu'on le fasse cristalliser dans l'acide acétique conc. bouillant.

L'anhydride de l'acide benzylnaphtalique fond à 175°.

Les analyses de ce composé nous ont donné les résultats suivants :

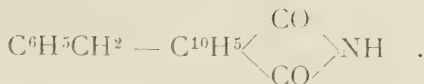
- I. 0.1340 gr. de substance donnent
0.3878 gr. d'acide carbonique,
0.0518 gr. d'eau.
- II. 0.1320 gr. de substance donnent
0.3820 gr. d'acide carbonique,
0.0502 gr. d'eau.
- III. 0.1138 gr. de substance donnent
0.3300 gr. d'acide carbonique,
0.0452 gr. d'eau.

Trouvé :			Calculé
			pour $C^{12}H^{12}O^6$:
I.	II.	III.	
C. 78.93 %	78.93 %	79.09 %	79.16 %
H. 4.29 %	4.22 %	4.41 %	4.16 %

Dans le but de démontrer que c'est bien un acide ortho (peri) bibasique, nous l'avons soumis à l'action de l'ammoniaque concentrée.

La formation d'une imide nous a démontré suffisamment que ce corps est un anhydride de l'acide bibasique.

Imide de l'acide benzylnaphtalique,



Ce composé se forme quand on chauffe dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, pendant deux heures au bain-marie, l'anhydride de l'acide benzyl-naphtalique bien sec et pulvérisé, avec un excès d'ammoniaque concentrée.

On obtient par cette méthode des flocons très volumineux. Cet imide cristallise dans l'alcool bouillant ou dans l'acide acétique concentré.

Son point de fusion est 227°.

L'analyse de cette combinaison nous a démontré que c'est une imide de l'acide benzylnaphtalique.

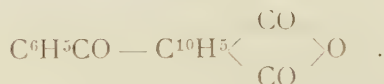
I. 0.1036 gr. de substance donnent
0.3030 gr. d'acide carbonique,
0.0424 gr. d'eau.

II. 0.1224 gr. de substance donnent
5 cc., 6 d'azote à 13° (P. atm. 703^{mm}8).

Trouvé :		Calculé pour C ¹⁹ H ¹³ O ² N :
I.	II.	
C. 79.77 %		79.45 %
H. 4.54 %		4.53 %
N. 5.04 %		4.88 %

L'acide benzylnaphtalique peut être facilement transformé en acide benzylnaphtalique par oxydation au moyen du bichromate de sodium, ce qui prouve que c'est un produit du premier degré d'oxydation du phénylacénaphtylméthane.

Anhydride de l'acide benzoynaphtalique,



En oxydant l'hydrocarbure, le benzylacénaphène, nous avons obtenu, comme on a dit plus haut, un mélange de deux acides. L'acide benzylnaphtalique, premier produit d'oxydation, se laisse facilement extraire, à l'aide de l'alcool bouillant. L'autre acide, qui se dissout très difficilement dans ce dernier dissolvant, reste sur le filtre et peut être obtenu à l'état tout à fait pur par cristallisations répétées dans l'acide acétique concentré, sous forme de prismes très brillants. Il fond à 196°. Ce corps donne, sous l'influence de l'hydroxylamine, une oxime, et en le chauffant avec de l'ammoniaque, on obtient une imide. Ces réactions démontrent qu'on se trouve en présence d'un céto-acide bibasique.

Les chiffres de l'analyse nous permettent de penser que ce corps est bien l'anhydride de l'acide benzoynaphtalique.

- I. 0.1378 gr. de substance donnent
0.3828 gr. d'acide carbonique,
0.0432 gr. d'eau.
- II. 0.1240 gr. de substance donnent
0.3436 gr. d'acide carbonique,
0.0364 gr. d'eau.

	Trouvé :		Calculé pour $C^{19}H^{16}O^4$:
	I.	II.	
C.	75.76 %	75.57 %	75.49 %
H.	3.48 %	3.28 %	3.31 %

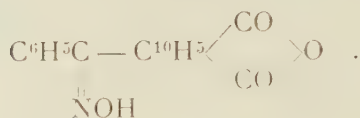
Les propriétés de l'acide benzoylnaphtalique que nous avons obtenu par l'oxydation du benzylacénaphène sont semblables à celles de l'acide α -benzoylnaphtalique trouvé par Græbe et Haas ¹ dans l'oxydation de l' α -benzoylacénaphène.

Il ne nous a pas été possible d'identifier ces deux corps à cause de leurs différents dérivés oximés.

En soumettant notre acide à l'action de l'hydroxylamine, nous avons obtenu une oxime tout à fait différente de celle obtenue par Græbe et Haas. C'est ce qui nous empêche, pour le moment, de résoudre d'une façon définitive cette question et de dire si ces deux corps sont identiques ou isomériques. Nous espérons pouvoir répondre prochainement à cette question.

¹ Lieb. Ann. d. Chem., t. **327**, p. 96.

Oxime de l'acide benzoylnaphtalique,



On obtient cette oxime en soumettant 1 p. mol. d'anhydride de l'acide benzoylnaphtalique en solution alcoolique à l'action de 8 p. mol. d'hydrate de sodium et 3 p. mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine. On chauffe ce mélange au bain-marie pendant seize ou vingt heures. On précipite alors l'oxime par un excès d'acide chlorhydrique ; il se forme des flocons jaunâtres, qui, par cristallisation dans l'acide acétique, donne des prismes jaunâtres.

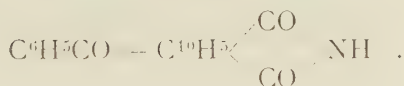
Son point de fusion est à 242° (avec décomposition).

I. 0.1126 gr. de substance donnent
4 cc., 7 d'azote à 13° (P. atm. — 704^{mm}).

II. 0.1166 gr. de substance donnent
4 cc., 6 d'azote à 14° 5 (P. atm. — 700^{mm}5).

	Trouvé :		Calculé pour C ¹⁰ H ¹¹ O ⁴ N :
	I.	II.	
H.	— —	—	— —
C.	— —	— —	— —
N.	4.57 " "	4.27 " "	4.31 " "

Imide de l'acide benzoynaphtalique,



En chauffant au bain-marie l'anhydride de l'acide benzoynaphtalique bien séché et pulvérisé avec de l'ammoniaque en excès pendant deux heures, en opérant comme il a été dit (p. 13), on obtient un précipité floconneux. Ce corps, qui est peu soluble dans l'alcool bouillant, est très soluble dans l'acide acétique ou dans le benzène bouillant qui l'abandonne en cristaux aiguillés fusibles à 252°.

- I. 0.1034 gr. de substance donnent
0.2868 gr. d'acide carbonique,
0.0366 gr. d'eau.
- II. 0.1158 gr. de substance donnent
5 cc. d'azote à 14°. (P. atm. 703^{mm}.)

Trouvé :		Calculé pour C ¹⁹ H ¹¹ O ³ N :
I.	II.	
C. 75.65 %	— —	75.75 %
H. 3.93 %	— —	3.65 %
N. — —	4.70 %	4.65 %

En étudiant le caractère de notre hydrocarbure et la marche de son oxydation, nous avons pu démontrer que le phénylacénaphtylméthane se forme par

annexion du groupement du benzyle au noyau du naphtylène de l'acénaphène. Les groupements latéraux ($—CH^2—CH^2—$) d'acénaphène restent donc inattaqués dans la réaction de l'acénaphène avec le chlorure de benzyle.

Le phénylacénaphthylméthane, ainsi obtenu, possède des propriétés analogues à celles de l'acénaphène; il se laisse également déshydrogéner comme ce dernier par le soufre, en donnant naissance à un hydrocarbure jaune, plus compliqué, et à un corps rouge, contenant du soufre.

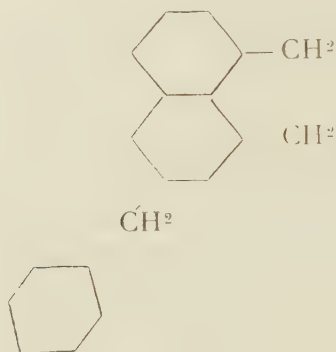
CHAPITRE DEUXIÈME

Par l'action déshydrogénante du soufre sur l'acénaphène, M. Charles Dziewonski a réussi à faire la synthèse de deux nouveaux corps fort intéressants. Ces corps dont l'un, l'hydrocarbure jaune, appelé décacyclène, l'autre représentant un dérivé du thiophène de couleur rouge, ont été obtenus par formation et soudure consécutives des noyaux du benzène et du thiophène.

Les résultats de cette déshydrogénation, très satisfaisants au point de vue du rendement et de la pureté des corps obtenus, nous ont encouragés à entreprendre un essai analogue en faisant entrer en réaction non de l'acénaphène, mais un de ses dérivés. Un hydrocarbure de cette nature, contenant trois groupements méthéniques, a été obtenu par une synthèse mentionnée plus haut. Cet hydrocarbure, que nous avons nommé *phénylacénaphtylméthane*, s'est formé par une soudure du reste d'acénaphyle avec celui du benzyle. Dans des recherches subséquentes, on a démontré que cette connexion a eu lieu en position β^2 du noyau naphtylénique du reste de l'acénaphène.

A la suite de nos recherches sur la constitution de

cet hydrocarbure, nous avons pu lui donner la formule suivante :



Cet hydrocarbure, dérivé de l'acénaphthène et renfermant trois groupements méthène, nous faisait espérer *a priori* qu'il serait capable de fournir par déshydrogénation, sous l'influence du soufre, une intéressante synthèse, semblable à celle donnée par l'acénaphthène. L'expérience est venue confirmer nos prévisions et nous avons pu avec ce métalloïde obtenir des résultats analogues à ceux déjà constatés pour l'acénaphthène.

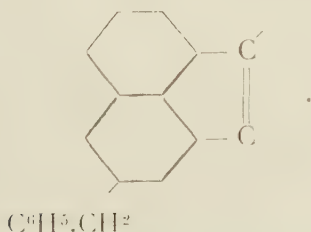
Cette réaction nous a donné deux nouveaux corps synthétiques colorés, d'un caractère chimique très semblable à celui des combinaisons obtenues dans la réaction du soufre sur l'acénaphthène.

Il s'est donc formé un hydrocarbure jaune, d'un poids moléculaire beaucoup plus élevé et contenant moins d'hydrogène, dont la formule empirique est $\text{C}^{57}\text{H}^{36}$. A côté de cet hydrocarbure, nous avons

obtenu une combinaison de couleur rouge renfermant du soufre et de formule empirique $C^{38}H^{24}S$.

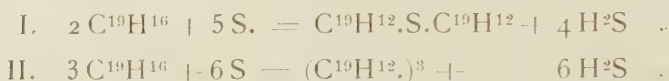
L'analyse de ces deux nouveaux corps a démontré que deux groupements méthéniques de l'acénaphthyle ont été déshydrogénés, tandis que le troisième, qui soude le groupement phényle au reste d'acénaphthyle, est resté inattaqué. Cette observation nous permet de supposer que le dernier groupe inattaqué est plus éloigné des deux autres qui, par contre, ont été complètement déshydrogénés. Il est donc plus à l'abri de l'action déshydrogénante du soufre. Ce fait confirme l'hypothèse relative à la structure du phényl-acénaphthylméthane, hypothèse qui place dans la molécule de cet hydrocarbure le groupe benzylique dans la position β^2 du noyau naphtylénique de l'acénaphthyle.

Les essais relatifs à l'oxydation du corps rouge renfermant du soufre ont fourni une combinaison qu'on a pu identifier avec l'acide β^2 benzoynaphtalique. Ce qui prouve que la déshydrogénation laisse le reste benzylacénaphtylénique intact :



Les résultats de nos analyses consignés ci-dessous, et de nos essais sur la détermination du poids molé-

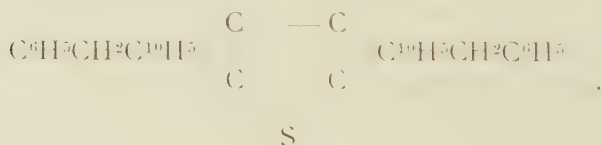
culaire des deux corps mentionnés, nous permettent d'expliquer l'action du soufre sur le phénylacénaphthylméthane de la façon suivante :



Par une triple soudure des trois restes du benzyl-acénaphtylène, il se forme un hydrocarbure plus compliqué que l'on pourrait considérer comme un analogue et un dérivé du décacyclène.

La formule de cet hydrocarbure devra être celle d'un tribenzyltrinaphtylenbenzène ou tribenzyldécacyclène.

Quant à la structure du corps rouge renfermant du soufre, elle doit être interprétée d'une façon semblable à celle du dinaphtylénethiophène en lui attribuant la formule du dibenzylidinaphtylénethiophène.



Préparation du dibenzylidinaphtylénethiophène et du tribenzyldécacyclène.

On chauffe doucement, dans un ballon, 50 gr. de phénylacénaphthylméthane bien mélangés avec 13 gr. de soufre en poudre. La matière contenue dans le ballon brunit très rapidement, tout en restant bien

fluide. On laisse peu à peu la température s'élever jusqu'à ce que la masse soit en pleine ébullition, ce qui a lieu vers 210° . Alors la réaction se fait de plus en plus forte et se manifeste par un dégagement considérable d'hydrogène sulfuré.

Quand on voit se ralentir le dégagement gazeux, on élève graduellement la température, en ayant soin que le thermomètre plongé dans la masse ne marque pas plus que 245° . On garde encore quelque temps la masse à cette température, et quand tout dégagement d'hydrogène sulfuré a cessé, la réaction est considérée comme terminée.

On laisse refroidir et on épuise ensuite la masse par l'alcool bouillant pour séparer le phénylacénaphthyl-méthane inattaqué.

La substance restante est traitée à plusieurs reprises par le benzène bouillant, qui finit par la dissoudre complètement. La solution refroidie laisse déposer une masse volumineuse colorée en jaune.

Cette masse est séparée de la solution par filtration et soumise à une série de cristallisations répétées dans le benzène ou dans l'aniline, mélangée à du noir animal. Il reste dans la solution benzénique un corps rouge qu'on en retire en évaporant l'excès de benzène dans lequel ce corps se dissout très facilement.

Dibenzylidinaphthylénethiophène.

Le corps rouge cristallisé une seule fois, dans une solution benzénique concentrée, se présente sous forme d'une masse brunâtre, très impure; afin d'ar-

river à une complète purification, on soumet la masse mélangée à du noir animal à l'action plusieurs fois répétée du benzène bouillant; on obtient ainsi un beau corps rouge clair cristallisé sous forme de petites aiguilles réunies en une masse volumineuse. Ce corps contient du soufre.

Il commence à fondre à la température de 205 et fond complètement à 210°.

Il est soluble dans le benzène, le toluène, le xylène, et dans les autres hydrocarbures bouillants : facilement soluble dans le chloroforme, dans l'aniline et dans le nitrobenzène bouillants. D'autres dissolvants tels que l'alcool, l'éther, l'acide acétique, etc., n'en dissolvent qu'une très petite quantité. Il est soluble dans l'acide sulfurique concentré et froid qu'il colore en violet. Il ne donne avec l'acide picrique aucune combinaison.

Soumise à l'analyse, cette substance a donné les résultats suivants :

- I. 0.1356 gr. de substance donnent
0.4429 gr. d'acide carbonique,
0.0565 gr. d'eau.
- II. 0.1300 gr. de substance donnent
0.4250 gr. d'acide carbonique,
0.0550 gr. d'eau.
- III. 0.3500 gr. de substance donnent
0.1518 gr. de sulfate de barium.
- IV. 0.3056 gr. de substance donnent
0,1380 gr. de sulfate de barium.

Trouvé :				Calculé p ^r C ³⁸ H ²⁴ S
I.	II.	III.	IV.	
C. 89.09 ⁰ / ₀	89.16 ⁰ / ₀	—	—	89.06 ⁰ / ₀
H. 4.63 ⁰ / ₀	4.75 ⁰ / ₀	—	—	4.68 ⁰ / ₀
S. —	—	5.95 ⁰ / ₀	6.20 ⁰ / ₀	6.25 ⁰ / ₀ .

Comme le montrent ces nombres, la composition de corps correspond exactement à celle du dibenzyl-dinaphtylenthioène : C³⁸H²⁴S.

Nous avons en outre déterminé le poids moléculaire du corps en question, d'après la méthode d'élévation du point d'ébullition d'une solution. Dans ce but, nous nous sommes servis de l'appareil de Beckmann et comme dissolvant de l'aniline et du benzol.

Voilà les résultats de cette détermination :

Dissolvant en gr.	Substance en gr.	Substance en %	Élévation de température	Poids mol.	Calcul théorique
25.5476	0.5500	2.15	0.13	533	512

Aniline.

25.5476	1.0618	4.15	0.255	525	
---------	--------	------	-------	-----	--

Benzol.

22.13	0.4812	2.17	0.115	504	
-------	--------	------	-------	-----	--

Il résulte de ces dosages que le poids moléculaire de ce corps est exprimé par le chiffre 512 qui répond à la formule C³⁸H²⁴S.

Oxydation du dibenzylidinaphtylenthio-phène.

En oxydant le dibenzylidinaphtylenthio-phène par l'acide chromique, nous avons obtenu l'acide benzoïnaphtalique.

A 5 gr. de corps rouge en suspension dans 300 gr. d'acide acétique cristallisable bouillant, est ajoutée goutte à goutte une solution de 50 gr. d'acide chromique dans l'acide acétique étendu d'eau. On continue l'ébullition du mélange jusqu'à ce que toute la matière soit entrée en solution.

On laisse refroidir ; on ajoute un grand excès d'eau et, après quelque temps, on jette sur un filtre le dépôt jaunâtre qui s'est formé.

Le corps ainsi obtenu se dissout dans l'acide acétique bouillant d'où il cristallise sous forme de grands prismes blancs et brillants fusibles à 196°. Ses propriétés, de même que les résultats de son analyse, permettent d'identifier ce composé à l'anhydride de l'acide benzoïnaphtalique que l'on obtient par oxydation du benzylacénaphène.

- I. 0.1116 gr. de substance donnent
0.3079 gr. d'acide carbonique,
0.0338 gr. d'eau.

Calcul :

Calculé pour $C^{19} H^{10} O^4$

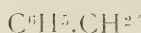
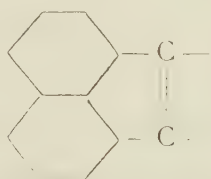
C. 75.24 %

75.49

H. 3.56 %

3.31

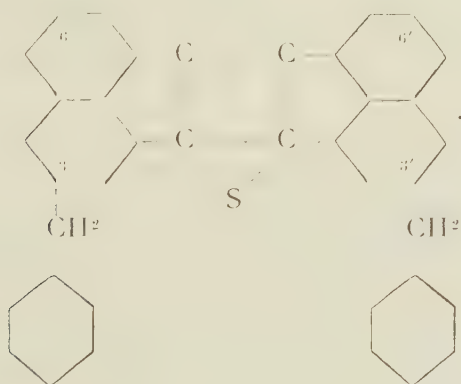
D'après les résultats des analyses, la détermination du poids mol. et la nature de son produit d'oxydation, il résulte que le corps rouge contenant du soufre est formé par deux restes de benzylacénaphène.



liés l'un à l'autre par un atome de soufre.

Les quatre atomes de carbone des deux restes se combinent sans nul doute par l'intervention du soufre, de façon à former le noyau thiophénique.

La combinaison ainsi formée devra donc être un dibenzylidinaphtylenthionène.



Dans cette formule, les restes benzyliques sont placés dans la position 3² des noyaux naphthaléniques. Il est cependant impossible de déterminer d'une

façon précise sur lesquelles deux des quatre positions β^2 3, 6 ou 3', 6' cette substitution s'accomplit. Dans le produit d'oxydation du dibenzylidinaphtylenthio-phène, qui est l'acide β^2 benzoylnaphtalique, les deux positions β^2 3 et 6 sont identiques.

Tribenzyldécacyclène **(Tribenzyltrinaphtylènebenzène) $C^{27}H^{36}$.**

En faisant agir le soufre sur le phénylacénaphthyl-méthane, on obtient, comme il a été dit plus haut, non seulement du dibenzylidinaphtylénethiophène, mais encore un second corps qui se dépose de sa solution benzénique.

Le rendement est d'environ 14 %.

Ce corps jaunâtre se laisse facilement purifier par une cristallisation répétée dans le benzène ou dans l'aniline après addition d'une petite quantité de noir animal.

De cette façon, nous avons obtenu un corps assez volumineux et composé de petites aiguilles jaune-clair. Ce corps se dissout dans le benzène, dans le toluène, très facilement dans le xylène, la naphthaline, l'aniline, etc.

Il est légèrement soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique bouillant. La solution dans l'acide sulfurique conc. et froid est colorée en vert. La solubilité est, en général, beaucoup plus grande que celle du décacyclène.

Les solutions très étendues de cette substance sont

dichroïques; à côté de leur couleur jaune-clair, elles présentent une fluorescence verte très forte. Elle entre en fusion à 270°. A l'analyse, elle nous a fourni les nombres suivants :

I. 0.1092 gr. de substance donnent
0.3813 gr. d'acide carbonique,
0.0500 gr. d'eau.

II. 0.1082 gr. de substance donnent
0.3714 gr. d'acide carbonique,
0.0504 gr. d'eau.

	Trouvé :	Calculé pour $C^{57}H^{36}$:
	I.	II.
C.	94.98 %	94.87 %
H.	5.08 %	5.17 %

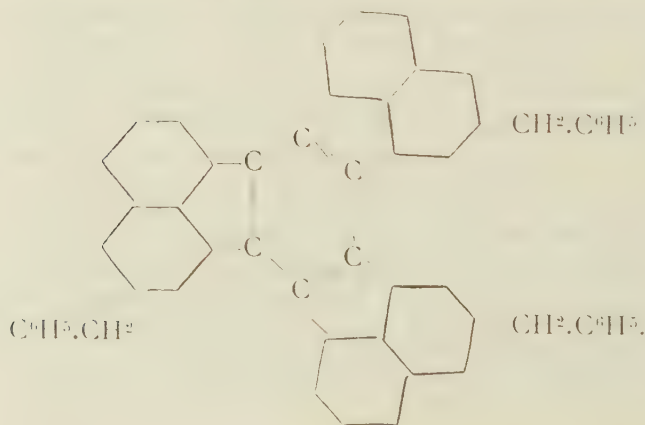
Cet hydrocarbure ne donne pas une combinaison stable avec l'acide picrique. En mélangeant une solution de ce corps dans le benzène à une solution benzénique d'acide picrique, on obtient un corps coloré très impur, qui se décompose par le lavage avec la moindre quantité de dissolvant.

Les analyses correspondent à la formule empirique $(C^{19}H^{12})^3$. Nous avons déterminé la grandeur mol. de ce corps au moyen de la méthode tonométrique en nous servant comme dissolvant de l'aniline et du nitrobenzène.

Dissolvant.	Substance.	Substance en %.	Élévation.	Poids mol.	Calcul théorique.
25.53	0.5764	2.25	0.100	777	720
25.53	1.1438	4.48	0.195	739	
25.414	0.3662	1.44	0.065	713	720
Nitrobenzol.					
30.226	0.4234	1.40	0.095	738	

Les résultats de ce dosage nous permettent d'affirmer que le poids moléculaire de notre hydrocarbure est sans doute celui qui répond à la formule $(C^{19}H^{12})^3$, c'est-à-dire 720.

Les essais ci-dessus mentionnés nous permettent de nous prononcer sur la constitution du tribenzyl-décacyclène. Cet hydrocarbure peut être considéré comme une combinaison de trois restes de benzyl-acénaphtylène. Cette combinaison est constituée par une triple soudure des trois groupements des carbones latéraux des restes du benzylacénaphène, ou mieux elle consiste dans un noyau benzénique auquel sont soudés trois groupements de benzylnaphtylène.



On doit donc le considérer comme un tribenzyl-trinaphtylènebenzène, ou mieux comme un dérivé benzylique du décacyclène (tribenzyldécacyclène).

En oxydant le tribenzyldécacyclène par le bichromate de sodium en solution acétique, nous avons obtenu un corps de couleur brune dont la constitution n'a pas pu jusqu'à présent être déterminée.

Sur quelques composés du dinaphtylènethiophène et du décacyclène.

Si l'on fait réagir sur le dinaphtylènethiophène ¹ de l'acide nitrique fumant, on obtient un corps nitré, très difficilement cristallisable; par contre, l'emploi d'acide nitrique concentré nous conduit à un corps dinitré, cristallisé et presque pur.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas pu obtenir un corps mononitré.

3.5 gr. de dinaphtylènethiophène sont ajoutés, par petites portions, à 15 gr. d'acide nitrique concentré et bien refroidi (à -5°). Lorsque la réaction est terminée, on jette la solution renfermant le produit nitré dans une grande quantité d'eau glacée.

Immédiatement on voit apparaître un précipité cristallin bleu-violacé.

Si l'on fait recristalliser ce précipité dans le nitrobenzène, on obtient de petites aiguilles d'un gris-violet, qui sont très peu solubles dans le xylol, le cumol, assez solubles dans le nitrobenzène et la naph-

¹ Bull. Soc. chim. (3) 1903, t. 29, p. 374.

taline à haute température. Ce produit nitré se sublime et se décompose en partie.

- I. 0.2010 gr. de substance donnent
11 cc. 5 d'azote à la température de 21°. (P. atm. = 712^{mm}4.)
- II. 0.2023 gr. de substance donnent
12 cc. d'azote à la température de 23°. (P. atm. = 713^{mm}7.)

Trouvé :		Calculé
		pour C ²¹ H ¹⁰ S (NO ²) ² :
I.	II.	
N. 6.25 %	6.61 %	6.63 %

Pour établir la position des deux groupes nitrés, on soumet le composé à l'oxydation, à l'aide de l'anhydride de l'acide naphthalique mononitré.

Anhydride de l'acide naphthalique α - nitré.

Dans 5 gr. de dinaphtylèthiophène dinitré en suspension dans 300 gr. d'acide acétique bouillant, on fait tomber goutte à goutte une solution d'acide chromique (40 gr.) en solution acétique (100 gr. à 80 p. %) jusqu'à ce que toute la substance soit entrée en solution. Une fois cette solution refroidie, on ajoute une grande quantité d'eau et on filtre au bout de quelque temps l'abondant précipité qui s'est formé.

Ce précipité, bien lavé, est cristallisé deux fois dans

l'acide acétique d'où l'on retire un corps cristallisé en aiguilles jaune-orange.

Ce corps fond vers 220-222°.

- I. 0.1486 gr. de substance donnent
8 cc. 2 d'azote à la température de 24°.
(P. atm. 708^{mm}7.)

Trouvé :

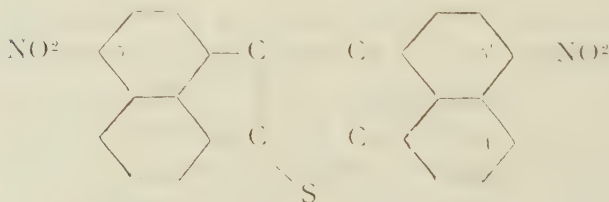
5.79 %

Calculé pour C¹²H⁵O²N :

5.76 %

Les propriétés, ainsi que l'analyse du produit d'oxydation nous permettent de croire qu'il est identique avec l'anhydride de l'acide naphthalique nitré préparé par Quinke ¹ et étudié ensuite par Græbe et Briones ², et dont le point de fusion est de 220°.

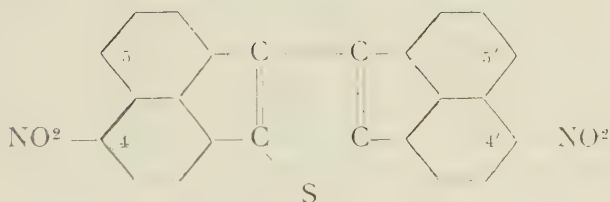
Selon Græbe, le groupe nitré occupe dans cette combinaison la position 2, ce qui paraît être aussi le cas du naphtylenthio-phène dinitré, dont l'oxydation a donné l'anhydride de l'acide naphthalique nitré. — Ici aussi, on peut se demander dans laquelle des positions α (4 ou 5) se trouvent les groupes nitrés :



¹ Berichte **21**, 1455 (1888).

² Ann. d. Chem.. **327**, 82.

ou



Trinitrodécacyclène $C^{36}H^{15}(NO^2)^3$.

Dans un essai d'oxydation du décacyclène à haute température et sous pression, au moyen de l'acide nitrique dilué, on est arrivé à la formation du décacyclène trinitré. — La réaction s'est faite dans les conditions suivantes :

1 gr. de décacyclène est chauffé avec 12 ccm. d'acide nitrique dilué (1 vol. d'acide nitrique concentré, $D = 1,45$ sur 3 volumes d'eau) dans un tube à 200-212°. Après refroidissement, on trouve dans le tube des aiguilles reluisantes rouge-carmin, très peu solubles dans les dissolvants ordinaires, plus solubles dans la chinoline, insolubles dans les alcalis et dans l'acide sulfurique concentré froid. Par extraction à l'aide du nitrobenzène, on peut les séparer des traces insaisissables d'hydrocarbure.

Le décacyclène trinitré ne fond pas à la chaleur, mais il se décompose sans se sublimer en donnant explosion.

- I. 0.1722 gr. de substance donnent
0.4647 gr. d'acide carbonique,
0,0434 gr. d'eau.

- II. 0.1421 gr. de substance donnent
0.3837 gr. d'acide carbonique,
0.0370 gr. d'eau.
- III. 0.1648 gr. de substance donnent
11 cc. 2 d'azote à la température de 16°.
(P. atm. = 707^{mm}5.)
- IV. 0.1482 gr. de substance donnent
9 cc. 2 d'azote à la température de 16° 5.
(P. atm. = 711^{mm}6.)

Trouvé :					Calculé
					p' C ³⁶ H ¹³ (NO ²) ³ :
	I.	II.	III.	IV.	
C.	73.59 %	73.64 %	— —	— —	73.84 %
H.	2.80 %	2.89 %	— —	— —	2.56 %
N.	— —	— —	7.25 %	6.87 %	7.17 %

Tribromodécacyclène C³⁶H¹³Br³.

Le brome agit sur le décacyclène, en suspension dans le sulfure de carbone très peu à froid, lentement, mais très bien à chaud.

Nos recherches, entreprises jusqu'à présent pour préparer les dérivés monobromés et dibromés du décacyclène, sont restées sans résultat. — Si l'on emploie les mêmes quantités données de brome, on obtient toujours le même produit de substitution (le produit tribromé) mélangé à des traces d'hydrocarbure.

D'après la méthode suivante, on arrive au déca-

cyclène tribromé presque pur. — A 2 gr. d'hydrocarbure en suspension dans un litre de sulfure de carbone bouillant, on ajoute 2 gr. de brome dissous dans le même dissolvant et chauffé à l'ébullition pendant quatre heures environ.

Petit à petit, le décacyclène cristallisé se transforme en un corps jaune sombre, avec dégagement de vapeur d'acide bromhydrique.

Ce corps est filtré, lavé à l'alcool et recristallisé dans le nitrobenzène.

Le produit trouvé, ainsi obtenu, se dissout bien plus difficilement que le décacyclène dans les dissolvants ordinaires.

Il est peu soluble dans le xylol, dans le bromure d'éthylène, assez soluble dans le cumol et très soluble dans le nitrobenzène.

Dans l'acide sulfurique à froid, il est insoluble. — Par refroidissement de la solution du décacyclène tribromé dans le nitrobenzène, il se dépose une masse volumineuse et cristalline, de couleur jaune, composée par des aiguilles microscopiques.

Le décacyclène tribrome se fond à une température un peu plus haute que celle du décacyclène même.

A 380°, il devient mou et fond complètement à 397°-400°.

- I. 0.2044 gr. de substance donnent
0.1665 gr. de bromure d'argent.
- II. 0.1688 gr. de substance donnent
0.1386 gr. de bromure d'argent.

Trouvé :

Calculé pour $C^{36}H^{15}Br^3$:

I.

II.

Br. 34.73 %

34.94 %

34.93 %.

Décacyclène monochloré $C^{36}H^{14}Cl^1$.

Les premières recherches concernant l'action du chlore sur le décacyclène en suspension dans le sulfure de carbone nous ont fourni un corps très riche en chlore.

On fait passer un courant de chlore dans 2 gr. de décacyclène en suspension dans 500 ccm. de sulfure de carbone, jusqu'à ce que la solution soit bien éclaircie.

On évapore dans le vide l'excès de sulfure de carbone et l'on obtient un résidu solide d'un jaune brunâtre. Il est dissous dans l'acétone et précipité par une addition d'eau.

Cette opération est plusieurs fois répétée jusqu'au moment où la température de décomposition de la substance reste constante.

De cette manière, on obtient une substance pulvérulente, jaune-clair, peu soluble dans l'acide acétique glacial bouillant, très soluble dans le benzène, dans le toluène, dans le chloroforme. Elle se décompose entre 215° et 218°.

- I. 0.1948 gr. de substance donnent
0.3310 gr. de chlorure d'argent.

II. 0.1796 gr. de substance donnent
0.3042 gr. de chlorure d'argent.

Trouvé :

Calculé pour $C^{36}H^3Cl^9$:

I.

II.

Cl. 42.04 $\frac{0}{10}$ 41.90 $\frac{0}{10}$ 42.01 $\frac{0}{10}$.



CURRICULUM VITAE

Eligio Dotta, né le 23 avril 1881 à Airolo (Tessin), fils de feu Daniel Dotta, et de son épouse Aline, née Forni. Appartient à la confession catholique et a fait son éducation classique au collège d'Ascona (Lac-Majeur) où il est resté pendant quatre ans. Il a continué ses études au Lycée de Lugano. En 1899, a été inscrit comme étudiant en chimie à l'Université de Fribourg (Suisse). A la fin du semestre d'hiver 1903, il a passé ses examens de licence en sciences naturelles, et à la fin du semestre d'été 1904, son examen de doctorat et obtenu ses grades. Pendant ses études, il a suivi les cours et laboratoires de MM. les Professeurs Arthus, Bistrzycki, Dhéré, de Girard, de Kowalski, de Thierry et Thomas-Mamert.

A tous ses Professeurs très honorés, il offre, à cette place, ses remerciements les plus sincères.

